UEBER DIE EINWIRKUNG VON BROM AUF METHYLSENFOEL.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTEIDIGEN

AM 17. DECEMBER 1894

VON

Ernst Asbrand

aus Berlin.

Opponenten:

Herr cand. jur. Gustav Dobert.
„ cand. phil. Werner Heffter.
„ cand. phil. Hans Imgart.

BERLIN

C. VOGTS BUCHDRUCKEREI (E. EBERING).

Linkstrasse 16.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0086

Seiner lieben Mutter

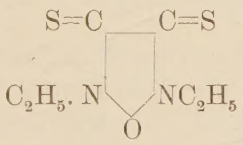
in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Theoretischer Teil.

Im Jahre 1873 erhielt Sell[1] beim Einleiten von Chlor in Aethylsenfoel ein gelbliches Krystallpulver, das sich bei der Behandlung mit Natronlauge in einen basischen Körper von der Zusammensetzung — $C_6H_{10}N_2S_2O$ — verwandelte.

Sell fasste diese Verbindung als Senfoeloxyd auf und schrieb ihr die Konstitution zu:



Später hat Sell in Gemeinschaft mit Proskauer[2]) die Einwirkung von Brom auf Phenylsenfoel untersucht.

Die Verfasser erhielten hierbei ein leicht zersetzliches Bromprodukt von der Formel — $C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2$ —.

---

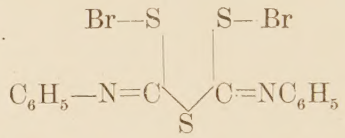
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 322.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9,1263.

Den Verlauf der Reaktion stellten sie durch die Gleichung:

$3(C_6H_5NCS) + 2Br = C_{14}H_{10}N_2S_3Br_2 + C_6H_5NC$

dar und erteilten dem Bromprodukte die Struktur:



Sie beobachteten ferner, dass diese Verbindung beim Kochen mit Alkohol beide Bromatome verliert und in einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2S_3$ übergeht, für welchen die Form

in Betracht gezogen wurde.

Da weder der Verlauf der eben geschilderten Reaktionen noch die Konstitution der entstehenden Substanzen genügend aufgeklärt sind, habe ich auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Martin Freund das Verhalten des Methylsenfoels gegen Halogene, speciell gegen Brom, etwas eingehender studiert.

Das Ergebnis dieser Versuche ist folgendes:

Lässt man Brom und Methylsenfoel bei Gegenwart eines wasser- und alkoholfreien, indifferenten Verdünnungsmittels auf einander wirken, so bildet sich hauptsächlich ein unbeständiges Bromprodukt. Dasselbe

konnte seiner Zersetzlichkeit wegen nicht isoliert werden, scheint aber die Zusammensetzung:

$$(CH_3NCSBr)_2$$

zu besitzen, denn es zerfällt in Berührung mit Wasser nach der Gleichung:

$$(CH_3NCSBr)_2 + H_2O = 2HBr + (CH_3NCS)_2O.$$

Der entstehende Körper ist eine Base und analog der Verbindung $(C_2H_5NCS)_2O$, welche Sell aus Aethylsenfoel erhalten hat.

Bei dem eben beschriebenen Processe wird jedoch die neue Substanz nicht in reinem Zustande erhalten. Sie ist vermischt mit einer anderen, von welcher sie durch Krystallisation nur unvollkommen getrennt werden kann, so dass die Analyse weder für die eine noch für die andere Verbindung scharfe Zahlen ergiebt. Es hat sich aber mit Bestimmtheit herausgestellt, dass dieser zweite Körper nach der Formel:

$$— (CH_3NCS)_2S —$$

zusammengesetzt ist, also analog der Verbindung $(C_6H_5NCS)_2S$ ist, welche Sell und Proskauer aus dem Phenylsenfoel erhalten haben.

Für beide Substanzen ist je eine Methode gefunden worden, welche es gestattet, dieselben in reinem Zustande aus Senfoel und Brom herzustellen.

Fügt man zu dem indifferenten Lösungsmittel, in welchem man das Brom auf Methylsenfoel einwirken lässt, etwas Alkohol, weniger gut etwas Wasser, hinzu, so scheidet sich nunmehr ein ziemlich beständiges gut krystallisiertes Produkt von der Zusammensetzung:

$$(CH_3NCS)_2OBr_3$$

aus, durch dessen Zerlegung mit Soda die Base —

$CH_3NCS)_2O$ — leicht chemisch rein gewonnen werden kann.

Verläuft hingegen die Reaktion unter Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit in Gegenwart von Schwefelwasserstoff, so erhält man aus dem so gebildeten Bromprodukt durch Soda die Base — $(CH_3NCS)_2S$ — allein.

Es gelang ferner diese letztere Base ausser aus Brom und Senfoel auf folgendem [billigeren] Wege darzustellen.[1])

Das aus Schwefelkohlenstoff und Methylamin leicht erhältliche Methylaminsalz der Methyldithiocarbaminsäure giebt mit Bromwasser eine Verbindung $C_4H_8N_2S_4$.

$$2\ CS\begin{matrix}\diagup NHCH_3\\ \diagdown SNH_4\end{matrix} + 2\ Br = 2\,NH_4Br + C_4H_8N_2S_4.$$

Diese Substanz verliert bei weiterer Behandlung mit Brom 1 Molekül Schwefelwasserstoff und geht dabei in die Verbindung:

— $C_4H_6N_2S_3$ —

über, deren Identität mit der aus dem Senfoel darstellbaren Base sicher erwiesen worden ist.

Diese beiden glatt verlaufenden Reaktionen erteilen Aufschluss über die Konstitution der Verbindung.

Das Zwischenprodukt $C_4H_8N_2S_4$ kann nur die Formel besitzen:

$$\begin{matrix}S—S\\ |\quad |\\ CH_3NHCS\ CS—NHCH_3.\end{matrix}$$

Die Beispiele für solche Fälle, in denen 2 Moleküle einer Verbindung, die eine Sulfhydrylgruppe ent-

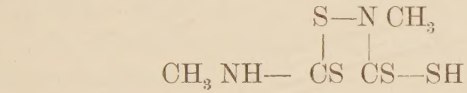
[1]) vergl. Freund und Wolf: Ber. d. ch. Ges. 25, 1456.

hält, unter dem Einflusse eines Oxydationsmittels durch Verkettung der Schwefelatome zusammentreten, sind zu zahlreich, als dass sie hier sämtlich angefürt werden könnten.

Ich möchte nur erwähnen, dass Grodzki [1]), durch Oxydation aus der Diaethyldithiocarbaminsäure die Verbindung:

$$(CH_3)_2\,N{-}CS{-}\,S{-}S{-}\,CS.\,N\,(CH_3)_2$$

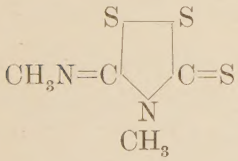
erhalten hat, weil durch diese ganz gleichartig verlaufende Reaktion dem Einwande begegnet wird, es könne der obigen Verbindung vielleicht die Konstitution:



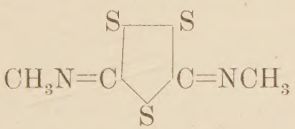
zukommen. Gegen diese Formel sprechen auch die Eigenschaften des Zwischenproduktes, welches nicht mehr als Säure zu reagieren vermag.

Steht aber die Natur der Verbindung $C_4H_8N_2S_4$ fest, so bleiben für einen Körper, der hieraus durch Abspaltung von 1 Moleküle Schwefelwasserstoff entsteht, nur 2 Möglichkeiten übrig.

I.



II.



Es ist nun gelungen beide Verbindungen herzustellen, welche den obigen Formeln entsprechen.

Das Zwischenprodukt liefert bei weiterer Be-

[1]) Grodzki: Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV, 2756.

handlung mit Brom ein krystallisiertes Brompro dukt:

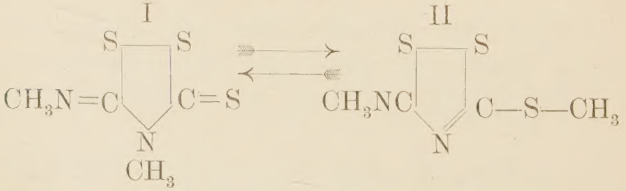
$$C_4H_6N_2S_3Br_3$$

welches beim Erwärmen mit Wasser in ein Bromhydrat übergeht. Kalte Sodalösung scheidet hieraus die Base ab, welche in Blättchen vom Schmelzpunkte 86° krystallisiert.

Dieser Verbindung kommt die durch Formel I dargestellte Konstitution zu, denn bei der Reduktion liefert sie Dimethylsulfoharnstoff.

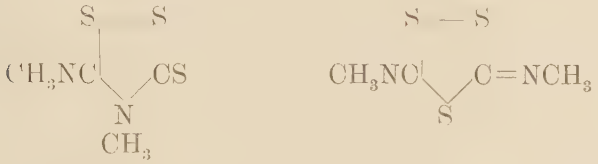
Erhitzt man die Base einige Augenblicke über den Schmelzpunkt, oder kocht man sie wenige Minuten mit alkoholischem Ammoniak, mit Soda oder irgend einem anderen Alkali, so lagert sie sich in eine isomere, in sechsseitigen Säulen vom Schmelzpunkte 120° krystallisierende Verbindung um. Diese letztere Substanz besitzt keine basischen Eigenschaften. Kocht man sie mit starker Bromwasserstoffsäure oder löst man sie in konc. Schwefelsäure, so bildet sie wieder Salze der bei 86° schmelzenden Verbindung. Auch gelang es auf keine Weise aus dem Isomeren Dimethylsulfoharnstoff zu erhalten. Die bei der Einwirkung von alkoholischem NH_3 beobachtete Bildung von Monomethylsulfoharnstoff lässt keinen Schluss auf die Konstitution der Verbindung zu.

Die von vornherein wenig wahrscheinliche Annahme, dass die beiden Isomeren ihre Entstehung der Wanderung einer Methylgruppe verdanken:



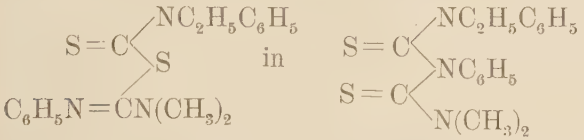
ist durch einige Oxydationsversuche ausgeschlossen. Ein Körper von der Formel II hätte dabei Methylsulfosäure liefern müssen, deren Bildung jedoch nicht konstatiert werden konnte.

Dagegen lässt sich die Isomerie mit Hilfe der Formeln:



befriedigend erklären.

Ein ähnlicher Bindungswechsel zwischen Stickstoff und Schwefel ist jüngst von Billeter[1]) beobachtet worden, welcher fand, dass die Verbindung:

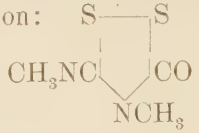


unter dem Einfluss der Wärme übergeht.

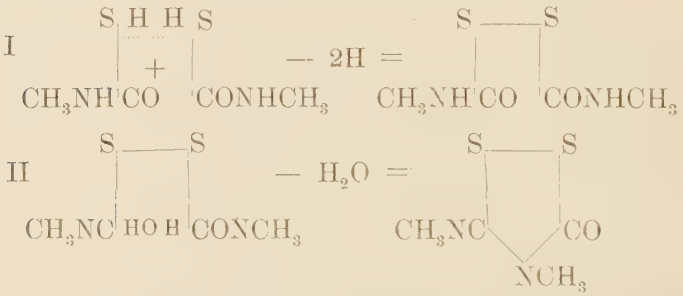
Weitere Beispiele, besonders ein solches, wo beide Isomere in einander überführbar sind, konnte ich in der Litteratur nicht auffinden.

Im Gegensatz zu Base $C_4H_6N_2S_3$ kann man die Konstitution der Base — $C_4H_6N_2S_2O$ — durch die vorliegenden Versuche nicht als völlig erwiesen betrachten, zumal es hier nicht gelungen ist, die Umwandlung in ein Isomeres zu bewerkstelligen, und auch die Versuche die Base auf anderem Wege darzustellen kein anderes Ergebnis hatten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26. 1681.

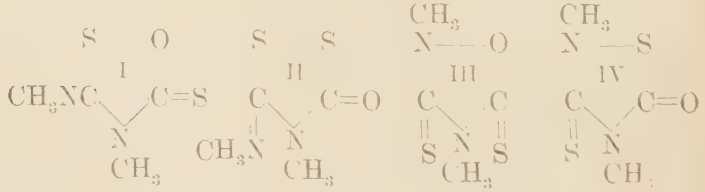
Bei der Annahme, dass der Verbindung die Konstitution:  zukomme, konnte man hoffen,

durch Oxydation des Methylaminsalzes der Methylcarbaminthiosäure in derselben Weise zu dieser Verbindung zu gelangen, wie man den Körper - $C_4H_6N_2S_3$ — aus der Methyldithiocarbaminsäure erhalten hatte.



Die dahin zielenden Versuche waren jedoch nicht von Erfolg begleitet. Ebensowenig führten Versuche die Base zu oxydieren und zu entschwefeln zu einer Aufklärung der Konstitution. Den einzigen sicheren Anhaltspunkt für die Struktur der Verbindung bietet die Bildung von Dimethylsulfoharnstoff bei der Reduktion.

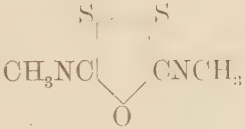
Diesem Umstande tragen die folgenden 4 Formeln alle gleich gut Rechnung:



Man wird jedoch Formel I und II vor III und IV, die von der für die Schwefelverbindung (86°) ermittelten Konstitution wesentlich abweichen, den Vorzug geben müssen, da die grosse Analogie in dem Verhalten beider Basen auch zur Annahme einer analogen Struktur nötigt.

Von den beiden Formeln I und II hat nun wiederum die erste mehr Wahrscheinlichkeit, da die Bindung —S—O— eine leichtere Zersetzlichkeit bedingt als die Bindung —S—S—, und die sauerstoffhaltige Base in der That unbeständiger ist als die Verbindung $C_4H_6N_2S_3$.

Immerhin kann man aus diesen Eigenschaften nicht die Berechtigung herleiten, die drei übrigen Formeln zu Gunsten der ersten völlig zu verwerfen, und die Frage nach der Konstitution der Base $C_4H_6N_2S_2O$ muss auch noch fernerhin eine offene bleiben. Auf jeden Fall kann aber die von Sell angenommene Konstitution:



als falsch bezeichnet werden.

Auf Grund der eben geschilderten Entstehungsweise der Basen $C_4H_6N_2S_2O$ und $C_4H_6N_2S_3$ kommt man zu folgendem Schlusse über den Verlauf der Reaktion zwischen Brom und Senfoel.

Der Vorgang bei der Bildung der Base (86°) ist zweifellos komplicierter als er durch die Gleichung:

$$—3CH_3NCS = (CH_3NCS)_2S + CH_3NC—$$

wiedergegeben wird, wenn auch bei diesem Process stets deutlicher Isonitrilgeruch auftritt.

Es bildet sich, wie schon anfangs gesagt, zuerst ein Bromprodukt - - $(CH_3NCSBr)_2$ - -; nebenbei entsteht

irgendwie Schwefelwasserstoff, wodurch ein Teil des gebildeten Bromproduktes nach der Formel:

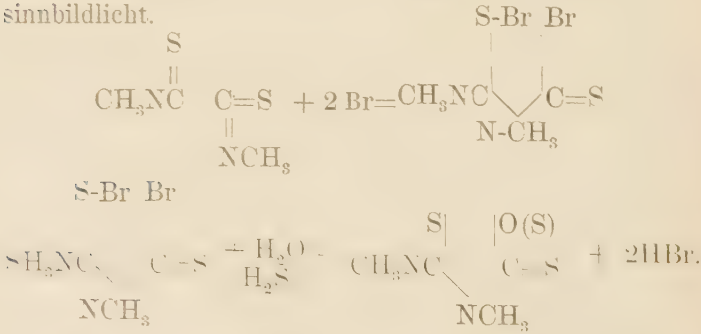
I. $(CH_3NCS)_2Br_2 + H_2S = 2HBr + (CH_3NCS)_2S$.

II. $(CH_3NCS)_2S + 3Br = (CH_3NCS)_2SBr_3$

in das Bromadditionsprodukt der Base vom Schmelzpunkt 86° verwandelt wird.

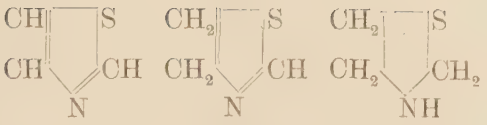
Der noch übrige Teil des Bromproduktes wird, sobald Feuchtigkeit hinzutritt, in gleicher Weise in das Bromadditionsprodukt der sauerstoffhaltigen Base verwandelt, und man erhält daher durch Soda ein Gemisch beider Basen. Ist jedoch von Anfang an genügend Feuchtigkeit zugegen, so bildet sich nur die sauerstoffhaltige Base. Die reine Base $C_4H_6N_2S_3$ erhält man analog, wenn anstatt Wasser genügend Schwefelwasserstoff bei der Reaktion hinzugefügt wird, ohne dass Feuchtigkeit hinzutreten kann.

Der Verlauf wird durch folgendes Schema versinnbildlicht.



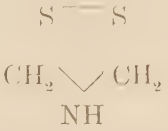
In Anlehnung an die Nomenklatur von Hantzsch [1])

[1]) Hantzsch, Ann. Chem. Pharm. 249, 1.



„Thiazol“ „Thiazolin“ Thiazolidin“

kann man die Stammsubstanz:

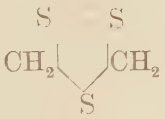


von welcher diese Base $C_4H_6N_2S_3$ sich herleitet, als „Dithiazolidin“ und die Base selbst demzufolge als:

„ n-Methyl-methylimido-sulfo-dithiazolidin“

bezeichnen.

Die isomere Verbindung leitet sich nach der Nomenklatur von Baumann[1]) von einem Dimethylentrisulfid.



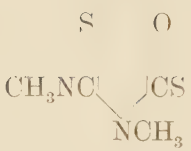
her und ist demzufolge mit dem Namen:

„Dimethylimido-dimethylentrisulfid“

zu belegen.

Für die Base $C_4H_6N_2S_2O$ werde ich im experimentellen Teile, natürlich unter Vorbehalt, gemäss der Konstitutionsformel:

[1]) Baumann. Ber. d. deustch. chem. Ges. 23, 1870.



die Bezeichnung:

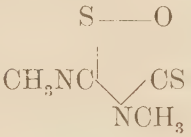
„n-Methylmethylimidosulfothioxazolidin“

nach Analogie der Base $C_4H_6N_2S_3$ anwenden.

Experimenteller Teil.

Darstellung des

„n- Methylmethylimidosulfothioxazolidins"



Im Anfang benutzte ich als Verdünnungsmittel für Senfoel und Brom technisches Chloroform. Das dabei entstehende Bromprodukt besass die Zusammensetzung: — $(CH_3NCS)_2OBr_3$ —.

Der Sauerstoffgehalt dieser Verbindung erregte zuerst grosses Befremden, bis es sich ergab, dass der im technischen Chloroform reichlich vorhandene Alkohol die Quelle desselben sei. War nämlich alkoholfreies Chloroform oder Ligroin zur Lösung verwandt, so ist der Verlauf der Reaktion, wie später näher gezeigt wird, wesentlich anders. Fügt man jedoch diesen Solventien von Anfang an etwas wässrigen Alkohol hinzu, so entsteht glatt die Verbindung — $(CH_3NCS)_2OBr_3$ —.

Bromprodukt $C_4H_6N_2S_2OBr_3$.

10 g Methylsenfoel wurden in der doppelten Gewichtsmenge Chloroform unter Zusatz von ungefähr

6 ccm 96% Alkohol gelöst, und eine Auflösung von Brom in Chloroform (1 : 2) in kleinen Portionen hinzugefügt. Unter starker Erwärmung und Gasentwickelung scheidet sich ein rotbraunes krystallisiertes Produkt aus.

Man hört mit dem Bromzusatz auf, sobald die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit nicht mehr die dunkelrote Farbe verliert. Man saugt die Krystallmasse nun schnell ab und wäscht sie mit Chloroform gut aus.

Der erhaltene orangefarbene, stark rauchende Körper entfärbt sich an der Luft allmählich. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er teils unlöslich, teils wird er durch sie zersetzt. Nur aus Nitrobenzol lässt er sich unter geringer Zersetzung umkrystallisieren. Man befreit die Krystalle durch Auswaschen mit Chloroform vom anhaftenden Nitrobenzol und trocknet sie im Vakuum über Schwefelsäure. Der Körper krystallisiert in orangefarbenen Säulen und schmilzt bei 158° zu einer rotbraunen klaren Flüssigkeit. Vor Feuchtigkeit geschützt lässt er sich längere Zeit unzersetzt aufbewahren.

Analyse:

I. 0,2241 g Substanz gaben 0,1107 CO_2 und 0,0435 H_2O.

II. 0,3914 - - - 24,5 ccm N bei 766,4 mm Druck und $9^1/_2{}^0$

III. 0,2243 - - - 0,2683 $BaSO_4$.

IV. 0,2243 - - - 0,3138 AgBr.

V. 0,2750 - - - 0,3866 AgBr.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_2OBr_3$:		Gefunden: I	II	III	IV	V
C_4	11,94 %	12,33	—	—	—	— %
H_6	1,49 -	1,98	—	—	—	— -
N_2	6,97 -	—	7,58	—	—	— -
S_2	15,92 -	—	—	16,42	—	— -
Br_3	59,70 -	—	—	—	59,53	59,82 -

Dasselbe Bromprodukt entsteht auch, wenn man zur Lösung der Base $C_4H_6N_2S_2O$ in Chloroform Brom setzt. Das so gewonnene Produkt schmilzt gleichfalls bei 158°. Analysiert wurde ein nicht umkrystallisiertes, sondern nur gut mit Chloroform ausgewaschenes Präparat.

0.2295 g Substanz ergaben 0,101 g CO_2 und 0,0373 H_2O.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_2OBr_3$:		Gefunden:
C	12,33 %	12,00 %
H	1,98 -	1,81. -

Bromhydrat $C_4H_6N_2S_2O$. HBr.

Das Bromprodukt geht an der Luft in einen Körper von mattgelber Farbe über. Diesen erhält man schneller durch Zusatz von Wasser, Alkohol, Aceton, schwefliger Säure oder auch Essigsäureanhydrid. Hierbei wird der Alkohol teilweise zu Aldehyd oxydiert. Aceton wird zu Acetondibromid. Bei der Zersetzung mit Wasser entweichen grosse Mengen Bromwasserstoffsäure; zugleich scheint eine kleine Menge der Base zersetzt zu werden, denn es befindet sich im Filtrat Schwefelsäure.

Der resultierende Körper krystallisiert aus heissem Wasser in schwach grünlich gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 227°.

Dieselben sind löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Chloroform.

Erwärmt man die Lösung zu lange, so tritt partielle Dissociation ein, und es scheidet sich die Base in Oeltröpfchen aus, die beim Erkalten erstarren. Da diese in Chloroform sehr leicht löslich ist, so kann man das Bromhydrat hierdurch von ihr befreien.

Analyse der über H_2SO_4 getrockneten Substanz:

I. 0,2544 g Substanz ergaben 0,1874 CO_2 und 0,0689 H_2O
II. 0,3252 - - - 32,6 ccm N bei 760 mm Druck und 22° C.
III. 0,2914 - - - 0,5568 $BaSO_4$.
IV. 0,1615 - - - 0,1261 AgBr.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_2OHBr$:		Gefunden: I	II	III	IV	
C_4	19,75	20,09	—	—	—	%
H_7	2,88	3,01	—	—	—	-
N_2	11,52	—	11,36	—	—	-
S_2	26,34	—	—	26,24	—	-
Br	32,92	—	—	—	33,22	-

Freie Base $C_4H_6N_2S_2O$.

Beim Zersetzen des Bromhydrates mit Alkali in der Kälte, am besten mit Sodalösung, scheidet sich die freie Base aus. Bequemer kann man letztere durch direkte Zersetzung des Bromproduktes mit Soda darstellen. Sie scheidet sich flockig ab und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus gewöhnlichem Alkohol analysenrein. Ihre wundervollen, farblosen, centimeterlangen, sechsseitige Säulen bildenden Krystalle schmelzen bei 108°. Die Base siedet fast unzersetzt.

In kaltem Wasser ist sie garnicht, in heissem sehr schwer löslich und mit den Wasserdämpfen

flüchtig. Leicht hingegen löst sie sich in Alkohol und Aether, sehr leicht in Chloroform. Weitere Lösungsmittel sind Eisessig, Ligroin, Benzol, Phenol, Toluol, Xylol, Naphtalin und Anilin.

Analyse:

I. 1,2491 g Substanz lieferten 0,2722 CO_2 und 0.0853 H_2O
II. 0,2026 - - - 30,6 ccm N bei 763,8 mm Druck und 15°
III. 0,1816 - - - 27 ccm N bei 757,2 mm Druck und 14°
IV. 0,3106 - - - 0,8958 $BaSO_4$.
V. 0,1917 - - - 0,5569 $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_4H_6N_2S_2O$:	Gefunden: I	II	III	IV	V
C_4	29,63 %	29,80	—	—	—	— %
H_6	3,70 -	3,80	—	—	—	— -
N_2	17,28 -	—	17,77	17,48	—	— -
S_2	39,51 -	—	—	—	39,60	39,89 -

Molekulargewichtsbestimmung der Base $C_4H_6N_2S_2O$.

Die nach der Raoult-Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass die Base ein einfaches Molekül besitzt.

Angewandtes Lösungsmittel: Phenol.
Gewichtsmenge des Phenols 19,7 g.
0,1518 g Substanz ergaben eine Depression von 0,410 °.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_2O$:	Gefunden:
162	141

Salze der Base $C_4H_6N_2S_2O$.

Ausser dem Brom und Chlorhydrat der Base konnten nur noch einige Doppelsalze dargestellt werden.

Das Bromhydrat $C_4H_6N_2S_2OHBr$ entsteht ausser bei der Darstellung der Base auch durch Kochen der alkoholischen Lösung derselben mit Bromwasserstoffsäure.

Das Chlorhydrat $C_4H_6N_2S_2OHCl$ wird ebenso als ein schönes weisses Salz vom Schmelzpunkt 223° erhalten. Dies verhält sich ganz wie das Bromhydrat und dissociiert leicht in wässriger Lösung. Zur Analyse wurde das Salz mit Chloroform von etwaigen Spuren der Base befreit.

0,2168 g Substanz ergaben 0,1582 AgCl.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_2OHCl$:	Gefunden:
Cl 18,05	17,88

Ein Nitrat und Sulfat wurden wegen der Zersetzlichkeit der Base nicht erhalten.

Das Goldsalz — $C_4H_6N_2S_2OHCl.AuCl_3$ — bildet sich auf Zusatz von Goldchlorid zur Lösung des Chlorhydrates der Base in verdünnter Salzsäure als gelbes krystallinisches Pulver, das bei 182° schmilzt.

Zur Analyse wurde das nicht umkrystallisierte Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1593 g. Substanz ergaben 0,0622 Au.

Berechnet für $C_4H_7N_2S_2OCl_4Au$:	Gefunden:
Au: 39.24	39.05.

Das Quecksilberdoppelsalz entsteht beim Zusatz einer aetherischen Quecksilberchloridlösung zur aetherischen Lösung der Base als weisser krystallinischer Niederschlag und schmilzt bei 216°.

Das Chloroplatinat ist ein rotbraunes Salz von firnissartiger Konsistenz.

Einwirkung von $(NH_4)_2S$.

Sell hat bereits die der unsrigen homologe Base der Aethylreihe mit Schwefelammonium reduciert und hierbei ein Produkt erhalten, das auf keinen Fall Aethylharnstoff war. Herr Bachrach hat diesen Körper mit Diaethylsulfoharnstoff identificiert.

In der Methylreihe geht die Reaktion ebenso vor sich. Der Versuch wurde in der Weise modificiert, dass die Base mit alkoholischem Ammoniak versetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, wobei unter Erwärmung und braungelber Färbung Lösung eintrat. Nach Verjagung des Alkohols auf dem Wasserbade wurde der viel Schwefel enthaltende Rückstand mit Wasser aufgenommen, zur Entfernung des zum Teil sehr fein verteilten Schwefels mit Thierkohle geschüttelt und filtriert. Beim Verdunsten des Filtrates blieb ein gelblich gefärbter Syrup zurück, der nach einiger Zeit erstarrte, besonders bei Zufügung eines Körnchens Dimethylsulfoharnstoff. Mit diesem erwies er sich durch Analyse, Salze und Schmelzpunkt (61°) identisch.[1])

0,2037 g Substanz ergaben 0,2571 CO_2 und 0,1388 H_2O.

Berechnet für $C_3H_8N_2S$:	Gefunden:
C 34,62	34,42
H 7,69	7,57

[1]) Der Dimethylsulfoharnstoff ist zuerst von Andreasch als Syrup gewonnen worden, (W. M. 2. 280). Als festen Körper erhielt ihn Hecht (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23. 286), der den Schmelzpunkt bei 51,5° angiebt. Ich beobachtete den Schmelzpunkt des reinen Dimethylsulfoharnstoffs bei 61°.

Analog dem Harnstoff (Rathke, Ber. chem. Ges. 17,309) bildet der Dimethylsulfoharnstoff ein weisses Golddoppelsalz vom Schmp. 108°, durch das er sich gut identificieren lässt. Seine Nitrosoverbindung schmilzt bei 47°.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Lässt man nur alkoholisches Ammoniak statt Schwefelammonium auf die Base einwirken, so ist der Verlauf der Reaktion fast der gleiche. Schon bei ruhigem 12—24 stündigem Stehen der Lösung in geschlossenem Gefäss tritt gelbe Färbung und Ausscheidung von Schwefelkrystallen ein. Bei 100° im Schiessrohr ist der Verlauf entsprechend energischer, hier genügt einstündiges Erhitzen.

Die erhaltene Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der Rückstand genau wie beim vorigen Versuche behandelt. Das schliesslich zurückbleibende klare gelbliche Oel erstarrte bald krystallinisch. Die Krystallmasse wurde auf Thon rein weiss und schmolz zwischen 45° und 100°, war also anscheinend ein Gemisch. Die Trennung desselben bot grosse Schwierigkeit. Erst als das Gemisch mit nicht allzuviel Aether ausgekocht wurde, ging nur ein Teil in Lösung.

Beim Verdunsten des abgegossenen Aethers erhielt ich ein klares im Exsikkator bald krystallinisch erstarrendes Oel. Diese Krystallmasse schmolz nun zwischen 50° und 54°.

Durch weitere Reinigung stieg der Schmelzpunkt auf 57—60°, so dass die Identität des Körpers mit Dimethylsulfoharnstoff sehr wahrscheinlich war. Dies wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.1419 g Substanz gaben 0.1805 CO_2 und 0,1022 H_2O.

Berechnet für $C_3H_8N_2S$:		Gefunden:
C	34,62	34,69
H	7,69	8,00

Der nicht vom Aether aufgenommene Teil des Reduktionsproduktes schmolz zwischen 105 und 110°.

Bei der Analyse ergaben 0,1891 g Substanz 0,1891 CO_2 und 0,1231 H_2O.

Berechnet für Methylsulfoharnstoff:		Gefunden:
$C_2H_6N_2S$	C 26,67 %	27,27
	H 6,67 -	7,23

Der Körper, welcher Schwefel enthält, scheint danach Monomethylsulfoharnstoff zu sein, dessen Bildung nichts Auffallendes hat. Dass der Schmelzpunkt mit dem des reinen Methylsulfoharnstoffs 118° nicht übereinstimmt, erklärt sich hinreichend aus der Verunreinigung mit Dimethylsulfoharnstoff.

Behandlung mit Salzsäure im Schiessrohr.

2 g Base wurden mit circa 20 cm konc. Salzsäure im Schiessrohr 2 Stunden lang auf 100° erwärmt, ohne dass eine Einwirkung bemerkt werden konnte. Nach 3 stündigem Erhitzen auf 200° entwich beim Öffnen des Rohres reichlich Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen der Flüssigkeit blieb eine gelbweisse körnig krystallinische Masse zurück. Es war salzsaures Methylamin, wie die Zusammensetzung des daraus dargestellten Platindoppelsalzes beweist.

0,1313 g Substanz gaben 0,0539 g Platin

Berechnet für 2 $(CH_3NH_2HCl)\ PtCl_4$:	Gefunden:
41,18	41,05.

Dieser Versuch trägt leider zur Aufklärung der Konstitution der Base nichts bei.

Behandlung mit Anilin.

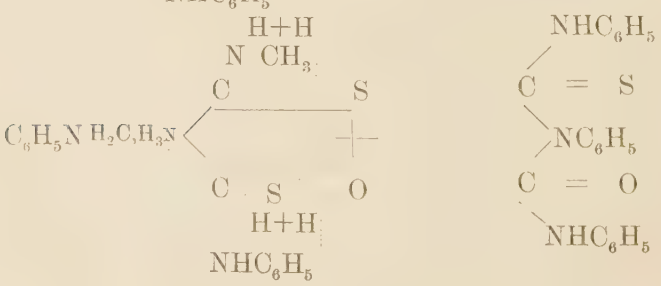
Versetzt man die Base mit soviel Anilin, dass sie sich in der Kälte darin löst, und kocht die Lösung einige Zeit am Rückflusskühler, so färbt sich dieselbe allmählich braun-schwarz, während reichliche Mengen Schwefelwasserstoff entweichen. Sobald die Flüssigkeit die dunkle Farbe angenommen hat, digeriert man nur

noch kurze Zeit und lässt dann erkalten. Hierbei erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei, der durch Aufstreichen auf Thon und Befeuchten mit Chloroform von dem anhaftenden Anilin befreit wurde. Beim Umkrystallisieren des restierenden weissen Körpers aus Alkohol bleibt auf dem Filter freier Schwefel zurück. Der Körper krystallisiert in schönen weissen Nadeln und schmilzt bei 234° ohne Zersetzung. Er ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Chloroform.

Die bei der Analyse gefundenen Zahlen liessen es lange zweifelhaft, was man für einen Körper vor sich habe, bis es sich bei Vergleichung mit dem von Herrn Bachrach aus der Aethylbase auf gleiche Weise erhaltenen Produkt herausstellte, dass beide Körper identisch waren. Die notwendige Annahme, dass demnach weder Methyl- noch Aethylgruppen darin enthalten seien, wurde noch bestätigt, als Herr Bachrach bei Einwirkung von Anilin auf die analoge Base der Phenylreihe denselben Körper erhielt.

Wir nehmen nunmehr an, dass unser Körper ein Triphenylthiobiuret ist von der Zusammensetzung — $C_{20}H_{17}N_3SO$ —

$$C_{14}H_6N_2S_2O + 3C_6H_5NH_2 + H_2 =$$
$$H_2S + 2CH_3NH_2 + C_{20}H_{17}N_3SO -$$



Analyse:

I. 0,2163 g Substanz ergaben 0,5497 CO_2 u. 0.1083 H_2O
II. 0,2036 - - - 0,5181 CO_2 und 0,1041 H_2O.
III. 0,1685 - - - 17,5ccm N b. 766mm Druck u. 16°
IV. 0,1206 - - - 0,0810 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{20}H_{17}N_3SO$:		Gefunden:	I	II	III	IV.
C	69,16		69,31	69,40	—	—
H	4,90		5,56	5,68	—	—
N	12,10		—	—	12,20	—
S	9,23		—	—	—	9,22%
O	4,61					
	100,00					

Zersetzung durch Kochen mit Alkali.

Verdünntes wässriges Ammoniak wirkt auf die Base beim Kochen nicht ein. Es entsteht nur eine milchigtrübe Lösung, aus der beim Erkalten die Base unverändert auskrystallisiert.

Beim Kochen mit Soda oder Kalilauge tritt völlige Zersetzung ein. Es entsteht eine klare Lösung, aus der sich beim Zusatz von Salzsäure Schwefel ausscheidet und Schwefelwasserstoff entwickelt.

Ein weiteres Zersetzungsprodukt konnte leider nicht festgestellt werden.

Entschwefelung mit Quecksilberoxyd.

5 g Base wurden mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung digeriert, bis eine Schwärzung nicht mehr eintrat. Nach dem Filtrieren und dem Verjagen des Alkohols, blieb eine so geringe Menge einer zerfliesslichen Krystallmasse zurück, dass, obgleich noch weitere 10 g Base verarbeitet wurden, sich keine Schlüsse auf das entstandene Produkt machen liessen. Der Schmelzpunkt lag ungefähr bei 60°.

Als Erklärung für die minimale Ausbeute kann ich nur annehmen, dass das gebildete Produkt mit Alkoholdämpfen leicht flüchtig ist und deshalb verloren ging.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden bei der Kostspieligkeit des Materials nicht ausgeführt.

Methylcarbaminthiosaures Methylamin.

Dieses Salz ist noch nicht beschrieben worden. Es entsteht analog dem von Berthelot[1]) gewonnenen Ammoniumsalz der Carbaminthiosäure beim Einleiten von Kohlenoxysulfid in eine alkoholische Lösung von Methylamin:

$$COS + 2CH_3NH_2 = CO\begin{matrix} SHCH_3NH_2 \\ NHCH_3 \end{matrix}$$

Das Kohlenoxysulfid wurde nach den genauen Angaben im Beilstein[2]) dargestellt, wobei man einen ganz gleichmässigen Gasstrom erhält.

Als Waschflüssigkeiten dienten konc. Kalilauge und konc. Schwefelsäure.

Beim Einleiten des Gases in die alkoholische Methylaminlösung scheidet sich allmählich eine reinweisse Krystallmasse ab.

Wenn der Geruch nach Methylamin verschwunden ist, fügt man zum Reaktionsprodukte Aether, worauf der grösste Teil des im Alkohol noch gelösten Salzes ausgeschieden wird. Nun filtriert man rasch, wäscht mit Aether nach und trocknet das Salz im Vakuum.

Dieses verhält sich ganz wie das Ammonsalz. Farblose Krystalle, ausserordentlich leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether.

[1]) Berthelot: J. 1868. 160.
[2]) Beilstein. 3. Aufl. I. 878.

Schmelzpunkt der einmal aus Alkohol mit Aether ausgefällten Substanz 120/121°.

An der Luft färbt sich das Salz bald gelb und zersetzt sich.

Analyse:

I. 0,2149 g Substanz gaben 0.2347 CO_2 und 0,1622 H_2O.
II. 0,2542 g - - 49 ccm N bei 761 mm Druck und 15°.

Berechnet für $C_3H_{10}N_2SO$:	Gefunden: I	II
C 29.51 %	29.79	— %
H 8.20 -	8.39	— -
N 22.95 -	—	22.60 -
S 26.23 -	—	— -

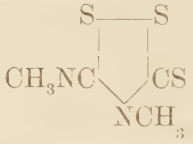
Zu dem in Chloroform suspendierten Salze wurde Brom in Chloroformlösung gesetzt.

Es bildete sich ein oeliges Bromprodukt, das beim Reiben fest wurde. Als die Masse auf Thon gestrichen wurde, blieb ein orangefarbenes Produkt zurück, das sich bald entfärbte und sich als bromwasserstoffsaures Methylamin herausstellte. Ein anderweitiges Produkt wurde nicht gefunden.

Bei der Oxydation mit alkoholischer Jodlösung wurde auch nur jodwasserstoffsaures Methylamin neben Schwefel gefunden.

Da auch andere Oxydantien, wie Kaliumpermanganat und Ferricyankalium, kein Resultat ergaben, wurden weitere Versuche eingestellt.

Darstellung des „u- Methyl-methylimido-sulfodithiazolidins“



aus Methylsenfoel und Brom.

Während ich, wie schon erwähnt, im Beginn der Untersuchung zur Darstellung des Bromproduktes der Base — $C_4H_6N_2S_2O$ — technisches, alkoholhaltiges Chloroform benutzte, und infolge dessen die reine Base $C_4H_6N_2S_2O$ erhielt, wandte ich später, jedoch bevor ich die Notwendigkeit des Alkoholzusatzes erkannt hatte, eine reinere Qualität des Chloroforms von geringerem Alkoholgehalte an und erhielt nunmehr ein Basengemisch, das nur zum Teil aus der Base $C_4H_6N_2S_2O$, zum anderen Teil aus einer neuen Base bestand.

Alle Bemühungen, letztere zu isolieren, scheiterten, bis ich dieselbe gelegentlich durch Zufall allein erhielt. Als ich nämlich einmal zur Verdünnung Aether anstatt Chloroform anwandte, schied sich beim Zersetzen des gewonnenen Bromproduktes mit Soda eine neue Base aus.

Diese krystallisiert in prächtigen, hellgelben, irisierenden Blättchen vom Schmelzpunkte 86°, giebt ein Brom- und Chlorhydrat und auch ein Bromadditionsprodukt.

Die Analysen gaben zwar kein genaues jedoch annäherndes Resultat, aus dem die Zusammensetzung — $C_4H_6N_2S_3$ — zur Genüge hervorgeht.

I. 0,1068 g Substanz ergaben 0,1026 CO_2 u. 0,0373 H_2O.
II. 0,2413 - - - 0,2496 CO_2 u. 0,0741 H_2O.
III. 0,3290 - - - 1,3265 $BaSO_4$.
IV. 0,2858 - - - 38 ccm N bei 757 mm Druck und 19°.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$:		Gefunden: I	II	III	IV
C	26,97 %	28,04	28,21	—	— %
H	3,37 -	3,97	3,41	—	— -
N	15,73 -	—	—	—	15,29 -
S	53,93 -	—	—	55,36	— -
	100,00 %				

Bei Wiederholung des Versuches unter scheinbar gleichen Bedingungen wurde wieder ein Gemisch erhalten, in dem zwar auch augenscheinlich die neue Base überwog. Ich habe später die reine, auf anderem Wege dargestellte Schwefelverbindung $C_4H_6N_2S_3$ mit der reinen Sauerstoffbase — $C_4H_6N_2S_2O$ — in verschiedenen Verhältnissen gemischt und dabei Gemenge erhalten, welche vollkommen den bei jener Reaktion entstehenden glichen.

Nachdem die Anwesenheit von Feuchtigkeit bei der Bildung der Sauerstoffbase als notwendig erkannt war, lag die Vermutung nahe, dass die Schwefelbase $C_4H_6N_2S_3$ sich bei Ausschluss jeglicher Feuchtigkeit allein bilden würde.

Um dies zu prüfen wurde die Darstellung des Bromproduktes in einem geschlossenen Kolben im Kohlensäurestrom vorgenommen, wobei das Brom durch einen Tropftrichter zum Senfoel zufloss. Das Brom war über Phosphorsäureanhydrid und Bariumoxyd getrocknet. Als Lösungsmittel diente Pictetsches, als

alkoholfrei bezogenes Chloroform, das gleichfalls nochmals über Phosphorsäureanhydrid getrocknet war.

Als das gebildete Bromprodukt mit Soda zersetzt wurde, lieferte es gegen die Erwartung wieder das Basengemisch.

Hierbei kann nun die Base $C_4H_6N_2S_2O$ erst in dem Augenblick entstanden sein, als durch die Zersetzung mit Soda Feuchtigkeit zum Bromprodukt hinzutrat, und man muss daher annehmen, dass sich zuerst aus Brom und Senfoel ein leicht zersetzliches Bromprodukt, etwa — $C_4H_6N_2S_2Br_2$ —, bildet, das sich zum Teil mit intermediär entstehendem Schwefelwasserstoff zu der Base — $C_4H_6N_2S_3$ — umsetzt:

$$C_4H_6N_2S_2Br_2 + H_2S = 2HBr + C_4H_6N_2S_3,$$

während der andere Teil erst beim Zutritt von Wasser nach der Gleichung:

$$C_4H_6N_2S_2Br_2 + H_2O = 2HBr + C_4H_6N_2S_2O$$

in die Sauerstoffverbindung übergeht.

War diese Vermutung richtig, so musste, wenn anstatt Wasser Schwefelwasserstoff hinzutrat, nur die Base — $C_4H_6N_2S_3$ — gebildet werden.

Dies hat sich thatsächlich bestätigt. Als nämlich trocknes Brom und Senfoel, beide in Ligroinlösung, zusammengebracht, und in das entstandene Bromprodukt Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, wobei Ströme von Bromwasserstoffsäure entwichen, hinterblieb ein orangefarbenes Reaktionsprodukt, das mit Soda zersetzt und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, wobei die Schwefelbase mit glattem Schmelzpunkt 86° erhalten wurde.

Darstellung des „n-Methylmethylimidosulfo-dithiazolidins“ aus Methyldithiocarbaminsäure.

Bevor die letzterwähnte Darstellungsweise der Base $C_4H_6N_2S_3$ aus Senfoel und Brom gefunden war, war es schon auf anderem Wege gelungen, dieselbe bequem und völlig rein zu gewinnen, und zwar mit Hilfe des Methylaminsalzes der Methyldithiocarbaminsäure nach folgendem Verfahren.

10 g wässrige 33% Methylaminlösung wurden mit ungefähr 8 g Schwefelkohlenstoff versetzt und hierzu soviel Alkohol gefügt, dass eine klare Lösung entstand. Unter starker Erwärmung und Entwickelung von weissen Dämpfen trat dabei Reaktion ein, sodass sich in der Lösung das methyldithiocarbaminsaure Methylamin befand.

Hierzu wurde nun Brom gesetzt, das mit der doppelten Gewichtsmenge Chloroform verdünnt war.

Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und färbt sich gelb. Der unter Entwickelung reichlicher weisser Dämpfe entstehende Niederschlag verschwindet zuerst sofort wieder. Dann trübt sich die ganze Flüssigkeit milchig und schliesslich scheidet sich eine in irisierenden gelben Blättchen krystallisierende Masse ab.

Setzt man zuviel Brom hinzu, so geht ein Teil des gebildeten Produktes wieder in Lösung.

Nach dem Absaugen der Krystalle und Trocknen auf Thon scheidet sich daraus durch vorsichtiges Zersetzen mit Sodalösung in der Kälte, was besonders hervorzuheben ist, eine gelbe Base flockig ab. Aus Alkohol krystallisiert sie in perlmutterglänzenden gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 86°. Sie gleicht völlig der aus Senfoel gewonnenen Base $C_4H_6N_2S_3$.

Dass man bei dieser Darstellung kein Bromadditionsprodukt erhält, beruht auf Anwesenheit der grossen Menge Wasser und Alkohol, durch die dasselbe natürlich sofort in das Bromhydrat verwandelt wird.

Da man bei der Zersetzung mit Soda nun sehr vorsichtig und ohne zu erwärmen arbeiten darf, bleibt leicht noch etwas unzersetztes Bromhydrat der Base beigemischt, welches sich leicht durch Umkrystallisieren aus Chloroform entfernen lässt.

Die Base ist in Wasser sehr schwer löslich, leicht dagegen in heissem Alkohol, ebenso in Aether, Benzol, Phenol und Naphtalin, sehr leicht in Chloroform.

Analyse:

I. 0,2483 g Substanz gaben 0,2489 CO_2 u. 0,0819 H_2O.
II. 0,2479 - - - 33,4 ccm N bei 765,2 mm Druck und 19°.
III. 0,1903 - - - 0,7512 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$:	Gefunden: I	II	III
C 26,97 %	27,34	—	—
H 3,37 -	3,66	—	—
N 15,73 -	—	15,61	—
S 53,93 -	—	—	54,18 %.

Sym. Dimethylthiocarbamindisulfid.

— $CH_3NHCS—S—S—CSNHCH_3$ —

Die Bildung des Körpers $C_4H_6N_2S_3$ aus der Methyldithiocarbaminsäure erfolgt, wie schon in der Einleitung hervorgehoben ist, in 2 Phasen.

Es entsteht zuerst das symmetrische Dimethylthiocarbamindisulfid, welches sich auf folgende Weise gewinnen lässt:

Das klare, gut gekühlte Gemisch von 33% wässriger Methylaminlösung, Schwefelkohlenstoff und Alkohol wurde in einem Schütteltrichter mit Aether überschichtet und nach und nach Bromwasser hinzugesetzt. Es bildet sich jedesmal in der unter dem Aether befindlichen Schicht ein wolkiger gelbweisser Niederschlag, welcher beim Schütteln in den Aether geht. Nach dem Abblasen des Aethers in der Kälte hinterbleibt eine gelbliche krystallinische Masse, die gegen 100° schmilzt. Behufs Reinigung wurde sie in möglichst wenig Chloroform gelöst nud durch langsames Zusetzen von Ligroin wieder ausgefällt. Man erhält so ein reinweisses, in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Produkt. Aus Eisessig gewinnt man durch sehr vorsichtiges Umkrystallisieren grössere Krystalle.

Der so gereinigte Körper schmilzt glatt bei 109° unter Zersetzung.

Er hat weder saure noch basische Eigenschaften. ist löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt er sich unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Senfoel.

Zur Analyse wurde ein zweimal durch Ausfällen gereinigtes und dann aus Eisessig krystallisiertes Präparat benuzt.

I. 0,2501 g Substanz ergaben 0,2140 CO_2 u. 0,0908 H_2O.

II. 0,1837 - - - 20,4 ccm N bei 766 mm Druck und 19°.

III. 0,1514 - „ „ 0,6670 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_8N_2S_4$:		Gefunden: I	II	III
C	22,64 %	23,34	—	— %
H	3,77 -	4,03	—	— -
N	13,21 -	—	12,87	— -
S	60,38 -	—	—	60,49 -
	100,00			

Dass wirklich dieser Körper das gesuchte Zwischenprodukt ist, ergiebt sich ausser aus der Analyse auch daraus, dass er, in Chloroform gelöst und mit Brom behandelt, glatt ein Bromprodukt liefert, aus dem durch Soda in der Kälte die Base $C_4H_6N_2S_3$ abgeschieden wird.

Molekulargewichtsbestimmung der Base $C_4H_6N_2S_3$.

Die Molekularbestimmung wurde nach der Raoult-Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen.

Als Lösungsmittel diente Phenol.

Gewichtsmenge des angewandten Phenols 24 g

0,1391 Substanz ergab eine Depression von 0,245°.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$: 178 Gefunden: 180.

Bromadditionsprodukt. $C_4H_6N_2S_3Br_3$.

Mit Brom giebt die Base (86°) ein leicht zersetzliches dunkelorangefarbenes Bromprodukt.

Beim Erwärmen geht dies allmählich in das Bromhydrat der Base über und schmilzt dann bei 248°, dem Schmelzpunkte des letzteren. Aus dem Bromadditionsprodukt entsteht natürlich durch Soda wieder die Base.

0,2765 g Substanz ergaben 0,3638 AgBr.

Berechnet für: $C_4H_6N_2S_3Br_3$:	Gefunden:
Br 57,42 %	55,98 %

Salze der Base $C_4H_6N_2S_3$.

Die Salzbildung geht hier leichter von statten als bei der Sauerstoffbase.

Das Chlorhydrat $C_4H_6N_2S_3HCl$ entsteht schon bei gelindem Erwärmen der alkoholischen Lösung der Base mit etwas Salzsäure. Es ist ein schön krystallisiertes gelbes Salz, das bei 227° schmilzt und mit Soda wieder die Base liefert.

0,2653 g Substanz ergaben 0,1776 AgCl.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3.HCl$: Cl 16,55%

Gefunden: Cl 16,55%

Das Bromhydrat $C_4H_6N_2S_3.HBr$ entsteht auf dieselbe Weise und ist identisch mit dem bei der Darstellung der Base erhaltenen Bromhydrate. Es krystallisiert in prächtigen gelben durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 248°.

0,2079 g Substanz ergaben 0,1521 AgBr.

Berechnet für $C_4H_6NS_2H_3Br$: Br. 30,89%

Gefunden: Br. 31,13%

Das Sulfat $C_4H_6N_2S_3H_2SO_4$ erhält man, beim Verreiben der pulverisierten Base mit konc. Schwefelsäure und vorsichtigem Erwärmen.

Es tritt schnell unter geringer Schwefelabscheidung Lösung ein. Lässt man nun erkalten, so gesteht die Lösung zu einem krystallinischen Brei. Centimeterlange prachtvolle sechsseitige Säulen erhält man hingegen, wenn man die heisse Lösung vorsichtig etwas verdünnt und dann ruhig erkalten lässt. Das Sulfat liefert mit Soda die unveränderte Base (86°). Es schmilzt bei 221° und ist ohne nochmaliges Umkrystallisieren analysenrein.

0,251 g Substanz ergab 0,2154 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3H_2SO_4$:	Gefunden:
H_2SO_4 35,51 %	36,03 %.

Das Nitrat $C_4H_6N_2S_3.HNO_3$ bildet sich, wenn man die Base mit schwacher Salpetersäure erwärmt und stark kühlt, sobald völlige Lösung eingetreten ist. Es scheidet sich ein schönes in mattgrünlichgelben Nadeln krystallisierendes Salz ab, das ziemlich glatt bei 130—132° unter Zersetzung schmilzt und in Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich ist.

Zur Analyse wurde das Salz seiner Zersetzlichkeit wegen nicht umkrystallisiert, sondern nur zur Entfernung etwa noch vorhandener Base mit Chloroform ausgekocht.

0,2357 g Substanz ergab 0,1712 CO_2 und 0,0627 H_2O.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3HNO_3$:	Gefunden:
C 19,92 %	19,81 %.
H 2,90 -	2,96 -

Ein Quecksilber- und Golddoppelsalz wurde gleichfalls erhalten.

Darstellung des „Dimethylimidodimethylentrisulfids.“.

Die Base $C_4H_6N_2S_3$ lagert sich sehr leicht in eine isomere Verbindung um.

Dieser Uebergang tritt schon bei kurzem Erhitzen der trockenen Base über den Schmelzpunkt oder bei nicht allzu langem Digerieren ihrer alkoholischen Lösung ein.

Setzt man zur Letzteren ein wenig Alkali, Kalilauge, Soda, Ammoniak, auch Natriumaethylat oder Anilin, so vollzieht sich die Umlagerung schon in der Kälte allmählich, während sie beim Erwärmen plötzlich und völlig eintritt.

Man ersieht hieraus, wie vorsichtig man zur Darstellung der Base (86°) bei der Zersetzung des Bromhydrates derselben sein muss, wenn man diese Umlagerung nicht ganz oder teilweise hervorrufen will.

Am besten gelingt die Darstellung des Isomeren beim Kochen der Base mit alkoholischem Ammoniak. Hierbei geht die Base zuerst in Lösung, bis sich plötzlich eine weisse filzige Masse ausscheidet.

Diese löst sich bei weiterem Kochen mit der genügenden Menge Alkohol wieder auf und krystallisiert beim Erkalten in prächtigen grünlichweissen sechsseitigen Säulen aus. Das Produkt schmilzt bei 120° und ist zur Analyse hinreichend rein. In allen Lösungsmitteln ist es schwerer löslich, als die isomere Base: in kaltem Alkohol wenig, leichter in heissem, ebenso in Aether, Eisessig, Benzol, Phenol, Anilin und Naphtalin, leicht löslich in Chloroform.

Analyse:

I. 0,2268 g Substanz ergab 0,2271 CO_2 u. 0,0739 H_2O.

II. 0,2550 - - - 0,2559 CO_2 - 0,0815 H_2O.

III. 0,2067 - - - 28 ccm N bei 759 mm Druck und 22°.

IV. 0,2383 - - - 0,9440 $BaSO_4$.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$:		Gefunden:			
		I	II	III	IV
C	26,97 %	27,31	27,37	—	— %
H	3,37 -	3,62	3,55	—	— -
N	15,73 -	—	—	15,40	— -
S	53,93 -	—	—	—	54,39 -
	100,00 %.				

Molekulargewichtsbestimmung.

Die nach der Raoult-Beckmannschen Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommene Molekulargewichtsbestimmung ergab für 0,207 g Substanz, in 23,65 g Phenol gelöst, eine Depression von 0,420°.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3$:	Gefunden:
178	157

Verhalten des isomeren Körpers (120°).

Der Körper (120°) giebt mit Brom ein eigenes Bromadditionsprodukt vom Schmelzpunkt 127/128°, aus dem er beim Zersetzen unverändert wieder abgeschieden wird.

Hervorzuheben ist, dass er weder basische noch saure Eigenschaften besitzt.

Beim Kochen der alkoholischen Lösung unter Zusatz von Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure verändert er sich nicht. Erst wenn man den trockenen Körper direkt mit starker Bromwasserstoffsäure kocht, erhält man ein Bromhydrat, das in denselben schönen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 248° krystallisiert, wie das Bromhydrat der Base $C_4H_6N_2S_3$ (86°).

0, 2469 g Substanz ergab 0,1783 AgBr.

Berechnet für $C_4H_6N_2S_3HBr$:	Gefunden:
30,89 % Brom.	30,73 % Brom.

Zersetzt man dieses Salz in der Kälte vorsichtig mit Soda, so erhält man die Base 86°.

Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, doch jedesmal wurde die Base und nicht ihr Isomeres erhalten. Es bildet demnach das Isomere (120°) kein Bromhydrat, sondern wird vielmehr durch die starke Säure wieder in die Base umgelagert.

Derselbe Vorgang tritt beim Lösen des Körpers in konc. Schwefelsäure zu Tage. Das gebildete Sulfat unterscheidet sich nicht im geringsten von dem direkt aus der bei 86° schmelzenden Base hergestellten Produkt.

Mit Salpetersäure wurde nicht dasselbe Resultat erzielt, da bei stärkerem Erhitzen schnell Zersetzung eintritt.

Behandlung der Base $C_4H_6N_2S_3$ und ihres Isomeren mit Anilin.

2 g Base wurden am Rückflusskühler mit Anilin gekocht. Die Lösung färbt sich allmählich ganz dunkel und es entweicht Schwefelwasserstoff. Beim Erkalten schied sich jedoch nur Schwefel aus, und auch nach Entfernen des Anilins konnte kein Reaktionsprodukt erhalten werden.

Ebenso resultatlos verlief der Versuch bei dem Isomeren, der eigentlich nur eine Wiederholung des ersten war, da durch das Anilin die Base in ihr Isomeres umgelagert wird.

Reduktionsversuche.

a. Base $C_4H_6N_2S_3$(86°).

Bei der Reduktion der Base (86°) durfte nicht in alkalischer Lösung gearbeitet werden, da durch Alkali die Base umgelagert wird.

Es wurde deshalb nur eine Reduktion in saurer Lösung versucht.

2 g Substanz wurden in ca. 10 ccm verd. Schwefelsäure gelöst und erwärmt. Es blieben einige kleine gelbe Oeltröpfchen zurück, jedenfalls noch Base. Nun wurde zur Lösung 20 ccm Alkohol gesetzt und Zink eingetragen, worauf gelinde erwärmt wurde. Bei der Reduktion machte sich starker Geruch von Schwefelwasserstoff und Mercaptan bemerkbar. Das Ende der Reduktion war daran kenntlich, dass die Lösung farblos wurde. Darauf wurde durch hinzugesetztes Wasser das ausgeschiedene Zinksulfat gelöst, und durch Bariumhydroxyd Schwefelsäure und Zink ausgeschieden und abfiltriert. Der überschüssige Baryt wurde durch Kohlensäure ausgefällt.

Das klare Filtrat lieferte nach dem Verdampfen auf dem Wasserbade ein Oel, das schwer fest wurde, aber als es mit einem Körnchen Dimethylsulfoharnstoff verrieben wurde, sogleich erstarrte. Das Produkt schmolz ziemlich glatt zwischen 57 und 60° und war zweifellos Dimethylsulfoharnstoff, da daraus das charakteristische weisse Goldsalz desselben vom Schmelzpunkte 108° und die Nitrosoverbindung (47°) erhalten wurden.

b. Isomeres $C_4H_6N_2S_3$ (120°).

Bei dem Isomeren konnte wieder Ammoniumsulfid zur Reduktion benutzt werden.

2 g Substanz wurden mit ungefähr 25 ccm alkoholischen Ammoniak versetzt, und in das Gemenge ein kräftiger Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bald trat unter Braunfärbung und mässiger Erwärmung völlige Lösung ein.

Es wurde nun in der mehrfach angegebenen Weise weiter verfahren und schliesslich eine ganz geringe Menge einer oeligen Flüssigkeit erhalten, von der sich nur feststellen liess, dass es nicht Dimethylsulfoharnstoff war.

Dieser Versuch wurde seiner Wichtigkeit wegen mehrmals angestellt, jedoch wurde niemals Dimethylsulfoharnstoff erhalten, ebensowenig auch bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure.

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Dimethylimido-dimethylen-trisulfid.

2 g Substanz wurden im Einschlussrohr 2 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak digeriert. Dampft man die erhaltene gelbe Lösung ein, so bleibt Schwefel und ein gelbes Oel zurück. Dieses wurde auf die wiederholt angegebene Weise gereinigt und erstarrte schliesslich zu einem festen weissen krystallinischen Körper, der zwischen 115 und 118° schmolz, und sich als Monomethylsulfoharnstoff erwies, der bei 118° schmilzt.

0,2273 g Substanz ergaben 0.2252 CO_2 und 0.1391 H_2O.

Berechnet für $C_2H_6N_2S$:	Gefunden:
C 26,67 %	27,02 %
H 6,67 -	7,12 -

Das Resultat erklärt sich leicht aus der Formel:

$$(CH_3NCS)_2S+2NH_3=2CS\begin{matrix}NH_2\\NHCH_3\end{matrix}+S.$$

Oxydationsversuche mit Salpetersäure.

a. Base $C_4H_6N_2S_3$ (86°).

3 g Substanz wurden mit 20 ccm verd. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,16 versetzt. Nach kurzer

Zeit trat schon, ohne dass Erwärmung nötig war, heftige Zersetzung unter starker Entwickelung roter Dämpfe ein. Als die Gasentwickelung nachliess, wurde noch circa 1 Stunde lang erwärmt, bis alle Base gelöst war, und sich beim Erkalten der Lösung kein Nitrat mehr ausschied. Die schwach gelbliche Lösung wurde nun zur Entfernung der Salpetersäure nach wiederholtem reichlichem Verdünnen mit Wasser abgedampft.

Die zurückbleibende stark saure Flüssigkeit, die zum grössten Teile aus Schwefelsäure bestand, wurde mit Wasser aufgenommen, mit Bariumcarbonat neutralisiert und dann abfiltriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates blieb ein hellgelber, klarer, bariumfreier Syrup zurück, der krystallinisch erstarrte. Es war salpetersaures Methylamin. Das Salz gab mit Chloroform und alkoholischem Kali die Isonitrilreaktion. Die Salpetersäure wurde durch Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul nachgewiesen. Das daraus dargestellte Chloroplatinat wurde analysiert.

0,1014 g Substanz ergab nach dem Glühen
0,0412 g Platin.

Berechnet für $2(CH_3NH_2HCl).PtCl_4$:	Gefunden:
41,18 % Platin	40,63 % Platin

Das Auftreten von Methylsulfosäure konnte nicht konstatiert werden.

b. Isomeres Produkt (120)°.

3 g Substanz wurden mit circa 30 ccm verd. Salpetersäure spec. Gew. 1,16 zersetzt und ebenso wie Base $C_7H_6N_2S_3$ weiter behandelt, ohne dass die Bildung von Methylsulfosäure konstatiert werden konnte.

Entschweflung des Isomeren (120°).

2 g Substanz wurden in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd entschwefelt. Es blieb schliesslich ein gelbliches Oel zurück, das im Exsikkator nach einigen Tagen zu einem krystallinischen Brei gestand, der ohne grosse Verluste auf Thon getrocknet werden konnte. Es resultierte nun eine weisse Masse, die zwischen 60 und 110° schmolz. Diese liess sich durch Auskochen mit Aether in zwei Produkte trennen, von denen der vom Aether aufgenommene Teil etwas über 60°, der andere gegen 120° schmolz.

Bis jetzt haben leider beide Produkte noch nicht indentificiert werden können. Es war jedoch sicher kein Dimethyloxyharnstoff darunter.

Ebensowenig hat auch die Entschwefelung mit ammoniakalischem Silbernitrat in alkoholischer Lösung zu einem Resultat geführt.

Die geringe Menge des erhaltenen braunen Syrups liess keine nähere Untersuchung zu, zumal derselbe trotz längerem Stehen im Vakuum nicht fest wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde von der Mitte des Sommersemesters 1892 bis fast zum Ende des Wintersemesters 1893/94 in der chemischen Abteilung des pharmakologischen Institutes und, während des lezten Semesters, im I. chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Privatdocenten Dr. Martin Freund für seine mir in zuvorkommendster Weise gewährte Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während der Osterferien 1893 arbeitete ich im Laboratorium der Herren Dr. Friedheim und Dr. Rosenheim. Ich erlaube mir, den genannten Herren für ihr gütiges Interesse gleichfalls herzlichst zu danken.

Thesen.

I.

Die optischen Anomalien der Krystalle werden am einfachsten als Folgen innerer Spannungen oder isomorpher Mischungen erklärt.

II.

Die Annahme der Gleichheit der Valenzen des Stickstoffs steht mit keiner der bisher bekannten Thatsachen in Widerspruch.

III.

Die Auffassung der Chinone als Diketone ist der Auffassung derselben als Superoxyde vorzuziehen.

Vita.

Natus sum, Ernestus Asbrand, Berolini die IX mensis Decembris a. h. s. LXVIII, patre Friderico, matre Anna, e gente Geveke.

Fidei adscriptus sum evangelicae. Peracto gymnasio Berolinensi, cui est nomen Guilelmiano, auctumno anni MDCCCLXXXVIII testimonium maturitatis adeptus civibus Universitatis Fridericae Guilelmae Berolinensis adscriptus sum ibique, postquam officio militari satisfeci, per novem semestria studiis me dedi philosophicis, physicis praecipue chemicis.

Exercitationibus virorum praeclarissimorum Rammelsberg, Liebreich, Fischer, Kundt (†) interfui. Praeceptores doctissimi mihi fuerunt: Du Bois-Reymond, Freund, Fischer, Friedheim, Gabriel, de Hofmann (†), Klein, Kundt(†), Liebreich, Möbius, Rammelsberg, Reissert, H. Traube.

Quibus viris, cum omnibus tum M. Freund, optime de me meritis, gratias ago quam maximas.